

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-326464

(43)Date of publication of application : 10.12.1993

(51)Int.Cl. H01L 21/302  
C07F 7/10  
C23F 4/02  
H01L 21/304

(21)Application number : 04-148503

(71)Applicant : DAINIPPON SCREEN MFG CO LTD

(22)Date of filing : 15.05.1992

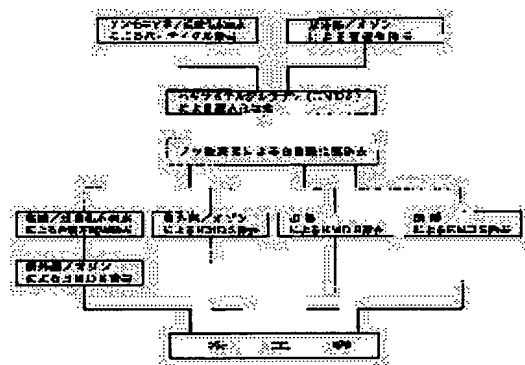
(72)Inventor : TANAKA MASATO  
NAGANORI ATSUO

## (54) METHOD FOR VAPOR-PHASE WASHING OF SUBSTRATE SURFACE

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To prevent a generation of colloidal silica accompanying a separation and a removal of a silicon oxide film in the case where the silicon oxide film is removed from the substrate surface by using hydrofluoric acid vapor.

**CONSTITUTION:** Before hydrofluoric acid vapor is supplied to the substrate surface, a hydrophobic solvent such as hexamethyldisilazane, etc., is supplied to the substrate surface to make hydrophobic the substrate surface to prevent an excessive absorption of hydrogen fluoride and vapor to the substrate surface.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-326464

(43)公開日 平成5年(1993)12月10日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/302	P	8518-4M		
	N	8518-4M		
C 0 7 F 7/10	A	8018-4H		
C 2 3 F 4/02		8414-4K		
H 0 1 L 21/304	3 4 1 L	8728-4M		

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-148503

(22)出願日 平成4年(1992)5月15日

(71)出願人 000207551

大日本スクリーン製造株式会社  
京都府京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1番地の1

(72)発明者 田中 真人

滋賀県野洲郡野洲町大字三上字ロノ川原  
2426番1 大日本スクリーン製造株式会社  
野洲事業所内

(72)発明者 永徳 篤郎

滋賀県野洲郡野洲町大字三上字ロノ川原  
2426番1 大日本スクリーン製造株式会社  
野洲事業所内

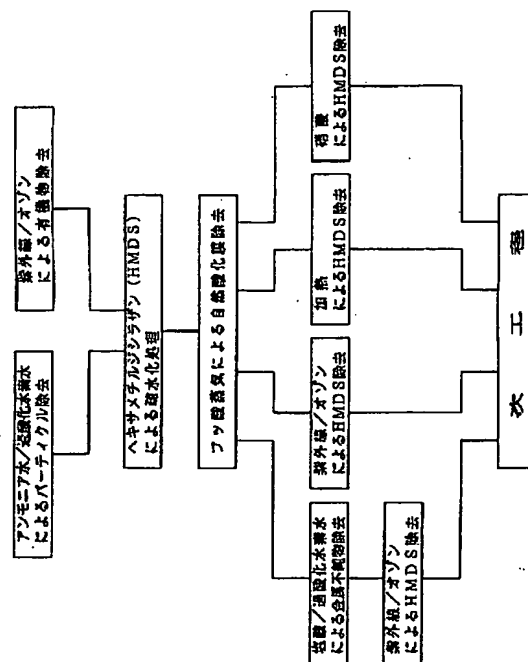
(74)代理人 弁理士 間宮 武雄

(54)【発明の名称】 基板表面の気相洗浄方法

(57)【要約】

【目的】 フッ酸蒸気を用いて基板の表面からシリコン酸化膜を除去する場合に、シリコン酸化膜の分解除去に伴うコロイダルシリカの生成を防止する。

【構成】 基板の表面にフッ酸蒸気を供給する前に、基板表面にヘキサメチルジシラザン等の疎水化剤を供給して基板表面を疎水化し、基板表面へのフッ化水素及び水蒸気の過剰な吸着を防止する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板の表面にフッ酸蒸気を供給し、基板表面に形成されたシリコン酸化膜を除去する基板表面の気相洗浄方法において、基板の表面にフッ酸蒸気を供給する前に、基板表面に疎水化剤を供給して基板表面を疎水化することを特徴とする基板表面の気相洗浄方法。

【請求項2】 疎水化剤としてヘキサアルキルジシラザンを用いる請求項1記載の基板表面の気相洗浄方法。

【請求項3】 基板の表面にフッ酸蒸気を供給して基板表面からシリコン酸化膜を除去した後に、基板の表面を活性化させ、基板表面に残留した疎水化剤を除去する請求項1又は請求項2記載の基板表面の気相洗浄方法。

【請求項4】 基板の表面に疎水化剤を供給する前に、基板表面に紫外線を照射する請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の基板表面の気相洗浄方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、半導体デバイスや電子デバイスなどの製造工程において、基板の表面に形成されたシリコン自然酸化膜等のシリコン酸化膜を気相法で除去する基板表面の気相洗浄方法に関し、特に、シリコン酸化膜の分解除去に際して不純物が生成するのを防止するための技術に係るものである。

## 【0002】

【従来の技術】半導体デバイスや電子デバイスの製造工程においては、シリコンウエハの表面或いはポリシリコン膜やアモルファスシリコン膜の表面にシリコン自然酸化膜が形成される。このシリコン自然酸化膜は、例えばシリコンウエハを大気中に放置しておくだけでも、その表面に容易に形成されるが、また、各種の工程においても二次的に形成される。この自然酸化膜をそのままにしておくと、デバイスの動作特性に対して悪影響を与えることになるため、シリコンウエハ上にシリサイド膜やゲート酸化膜等の薄膜を形成する工程やエビタキシャル成長の工程などの前、或いは、シリコンウエハ上にCVD酸化膜を形成する工程などの後に、シリコンウエハ上から自然酸化膜を除去しておく必要がある。

【0003】シリコンウエハ上からシリコン自然酸化膜等のシリコン酸化膜を除去するには、従来、フッ化水素酸（フッ酸）などの薬液を使用してウェット洗浄する方法が用いられてきたが、近年では、液消費量の低減、清浄度の向上、制御性の良さなどの観点から、気相法で洗浄（ドライ洗浄）する方法が試みられている。中でも、フッ酸蒸気によるシリコン自然酸化膜の除去技術に係る研究・開発が盛んであり、例えば特開昭62-173720号公報には、シリコンウエハが収容された容器内へフッ酸の蒸気を供給してシリコンウエハ表面のシリコン自然酸化膜を除去し、その後に、水蒸気でウエハ表面からフッ酸を洗い落としてから乾燥させる方法が開示されている。

【0004】ここで、洗浄処理前のシリコンウエハの表面には、シリコン自然酸化膜の他にも、パーティクルや有機物等の汚染物質が存在するため、洗浄工程では、まず、アンモニア水と過酸化水素水との混合液（ $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ）をウエハ表面に供給してウエハ表面からパーティクルを除去し、また、硫酸と過酸化水素水との混合液（ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ）をウエハ表面に供給したりオゾン（ $\text{O}_3$ ）ガスの存在下でウエハ表面に紫外線（UV）を照射したりしてウエハ表面から有機物汚染を除去し、その後、シリコンウエハの表面にフッ酸蒸気を供給してウエハ表面からシリコン自然酸化膜を除去するようにしている。そして、シリコン自然酸化膜中やシリコンウエハの表面には金属不純物が存在するため、ウエハ表面からシリコン自然酸化膜を除去した後に、さらに、シリコンウエハの表面に塩酸と過酸化水素水の混合液（ $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ）を供給するなどしてウエハ表面から金属不純物を除去するようにしている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】シリコンウエハの表面をフッ酸蒸気でドライ洗浄する前に、ウエハ表面を $\text{NH}_3/\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ でウェット洗浄したりUV/ $\text{O}_3$ でドライ洗浄したりすると、シリコンウエハの表面にはシリコン自然酸化膜が成長するとともに、その表面が親水性を呈するようになる。この状態で、フッ酸蒸気を用いてシリコン自然酸化膜の除去を行なうと、シリコンウエハの表面が極めて顕著な親水性を呈しているため、過剰な量のフッ化水素と水蒸気とがウエハ表面に吸着されることになる。この結果、シリコンウエハの表面からシリコン自然酸化膜が分解（ $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ ）されて除去されるとともに、その際に生成したヘキサフルオロケイ酸（ $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ）とウエハ表面に吸着された過剰量の水とから、 $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 6\text{HF}$ の反応により、コロイダルシリカ（コロイド状シリコン酸化物； $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）が生成される。このコロイダルシリカは、ウエハ表面を純水でリンス処理すればウエハ上から除去することが可能であるが、リンス処理するとシリコンウエハの表面が酸化されて再びシリコン自然酸化膜が容易に形成されてしまうので、シリコン自然酸化膜の成長を抑制するためにリンス処理を施したくない場合もある。一方、ウエハ表面にコロイダルシリカが残留したままにしておいた場合、ウエハ表面で多量のパーティクルとなつて、デバイス特性に悪影響を及ぼすことになる。このような事情は、除去対象としてシリコン自然酸化膜が選ばれる場合に限らず、親水化を呈するため、分解除去される際にコロイダルシリカ発生の原因となるヘキサフルオロケイ酸（ $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ）と過剰の水とを生成してしまうシリコン熱酸化膜、シリコンCVD酸化膜、シリコンP SG酸化膜、シリコンBPSG酸化膜等の各種のシリコ

ン酸化膜を用途に応じて除去対象に選んだ場合にも同様に当てはまる。

【0006】この発明は、以上のような実情に基づいてなされたものであり、基板の表面からシリコン酸化膜を除去するのにフッ酸蒸気を用いるようにした場合に、そのシリコン酸化膜の分解除去に伴ってコロイダルシリカが生成したりすることがないようにする気相洗浄方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】この発明では、基板の表面にフッ酸蒸気を供給して基板表面からシリコン酸化膜を分解除去する前に、基板表面に疎水化剤、例えばヘキサアルキルジシラザン ( $R_3SiNHSiR_3$ ;  $R$ : アルキル基) を供給して基板表面を疎水化するようにした。

【0008】基板の表面にフッ酸蒸気を供給する前に、基板表面が疎水化されているので、基板の表面にフッ酸蒸気を供給したとき、フッ化水素及び水蒸気が基板表面に過剰に吸着されることが防止される。従って、シリコン酸化膜の分解に伴って生成したヘキサフルオロケイ酸が多量の水と反応してコロイダルシリカを生成する、といったことが起こらない。

【0009】シリコン酸化膜の分解除去が終了した後に基板の表面に残留している疎水化剤は、基板の表面を活性化させて基板表面から除去するようにすればよい。この場合、使用した疎水化剤の種類が分かっているので、その種類に合わせて最適な除去方法を採用することができ、基板上からの疎水化剤の除去を容易に行ない得る。

【0010】また、基板の表面に疎水化剤を供給する前に、基板表面に紫外線を照射するようにしてもよく、この場合には、基板表面が活性化されて、基板表面と疎水化剤との間の反応が促進され、基板表面の疎水化が一層進行することになる。

【0011】

【実施例】以下、この発明の好適な実施例について図面を参照しながら説明する。

【0012】図2は、この発明に係る基板表面の気相洗浄方法を有効に実施するのに使用される洗浄装置の構成の1例を示す概略図である。この洗浄装置は、前洗浄室10、疎水化処理室12、フッ酸蒸気洗浄室14及び後洗浄室16を連設して構成されている。隣り合う各室間には、図示していないが、シリコンウエハWを搬送するための搬送ロボットがそれぞれ配設されている。

【0013】前洗浄室10には、容器20内に配置され、シリコンウエハを保持して、モータ22により水平面内において回転させられる回転支持器18が内設されており、回転支持器18に保持されたシリコンウエハにアンモニア水と過酸化水素水との混合液を供給するための供給管24が配設されている。また、前洗浄室10内の上部には、回転支持器18に保持されたシリコンウエハの表面に紫外線を照射する低圧水銀灯26が配設されている。また、後洗浄

室16にも、容器30内に配置され、シリコンウエハを保持して、モータ32により水平面内において回転させられる回転支持器28が内設されており、回転支持器28に保持されたシリコンウエハに塩酸と過酸化水素水との混合液を供給するための供給管34が配設され、後洗浄室16内の上部には、回転支持器28に保持されたシリコンウエハの表面に紫外線を照射する低圧水銀灯36が配設されている。

【0014】また、疎水化処理室12には、シリコンウエハWを上面に載置してそのシリコンウエハWを加温するホットプレート38が内設されているとともに、疎水化剤、例えばヘキサメチルジシラザン (HMDS;  $(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$ ) の蒸気供給源に蒸気供給管42を介して流路接続され、ホットプレート38に支持されたシリコンウエハWの表面にHMDSの蒸気を供給するHMDS蒸気供給部40が設けられている。この疎水化処理室12に隣接するフッ酸蒸気洗浄室14には、シリコンウエハWを上面に載置し、モータ46により水平面内において回転させられる回転支持テーブル44が配設されているとともに、フッ酸蒸気供給源に蒸気供給管50を介して流路接続され、回転支持テーブル44に支持されたシリコンウエハWの表面にフッ酸蒸気を供給するフッ酸蒸気供給部48が設けられている。

【0015】次に、図2に概略構成を示した装置を使用し、表面に自然酸化膜が形成されたシリコンウエハを洗浄する一連の工程について説明する。最初に、シリコンウエハを前洗浄室10内へ搬入し、回転支持器18にシリコンウエハを保持した後、回転支持器18を回転させながら、アンモニア水と過酸化水素水との混合液をシリコンウエハの表面に供給して、シリコンウエハ表面からパーティクルを除去する。この際、低圧水銀灯26からシリコンウエハ表面へ紫外線を照射して、ウエハ表面を活性化し、洗浄効果を高めるようにする。この工程において、シリコンウエハの表面には自然酸化膜が成長するとともに、その表面が親水性を呈するようになる。

【0016】表面からパーティクルが除去され、紫外線照射により表面が活性化されたシリコンウエハは、前洗浄室10から疎水化処理室12へ移送される。疎水化処理室12のホットプレート38上に載置されたシリコンウエハWは、ホットプレート38によって加温されるとともに、そのシリコン自然酸化膜表面にHMDS蒸気供給部40からHMDS蒸気が供給され、HMDSが分子層レベルで自然酸化膜表面に塗布されて、その表面が疎水化される。すなわち、シリコンウエハW上の自然酸化膜表面のシラノール基 ( $Si-OH$ ) が、その水素 (H) とHMDSとの反応によって  $Si-O-(CH_3)_3$  となるとともにアンモニア ( $NH_3$ ) ガスが発生する。この反応の結果、シリコン自然酸化膜の表面が完全に疎水性を呈するようになる。

【0017】シリコン自然酸化膜の表面が完全に疎水性を呈するようになったシリコンウエハWは、疎水処理室

12からフッ酸蒸気洗浄室14へ移送され、回転支持テーブル44上に載置される。そして、回転支持テーブル44を回転させながら、その回転支持テーブル44上に支持されたシリコンウエハWの表面にフッ酸蒸気供給部48からフッ酸蒸気を供給することにより、シリコンウエハWの表面から自然酸化膜を分解除去する。このとき、シリコン自然酸化膜の表面は疎水化されているので、シリコンウエハW表面へのフッ化水素及び水蒸気の過剰吸着が防止される。このようにシリコンウエハW上への水分の吸着が阻害されるため、自然酸化膜の分解に伴って生成したヘキサフルオロケイ酸とシリコンウエハW上に吸着された多量の水とが反応することによって生成するコロイダルシリカは、その生成反応が進みにくくなり、生成が阻止される。

【0018】フッ酸蒸気により表面から自然酸化膜が除去されたシリコンウエハWは、フッ酸蒸気洗浄室14から後洗浄室16へ移送され、回転支持器28に保持される。そして、回転支持器28を回転させながら、シリコンウエハの表面に塩酸と過酸化水素水との混合液を供給して、自然酸化膜中に含まれ或いはシリコンウエハ表面に付着していた金属不純物をウエハ表面から溶解除去する。この際、低圧水銀灯36からシリコンウエハ表面へ紫外線を照射し、ウエハ表面を活性化して、洗浄効果を高めるようにする。

【0019】また、図示していないが、後洗浄室16に隣接して、シリコンウエハの表面に残存するメチル基(-CH<sub>3</sub>)を除去するための後洗浄室を設ける。そして、酸素存在下でシリコンウエハを加熱したり、シリコンウエハの表面にオゾンガスを供給したりすることにより、シリコンウエハの表面に残存するメチル基を二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)ガスにしてウエハ表面から除去する。尚、疎水化剤としては種々の薬剤を使用することができるが、自然酸化膜除去後においてシリコンウエハの表面に残留する疎水化剤は、ウェット洗浄やドライ洗浄により簡単に除去することができる。この場合、使用した疎水化剤の種類が分かっているので、その種類に応じた最適な方法によって容易に疎水化剤の除去を行なうことが可能である。図1に、この発明に係る気相洗浄方法を用いた一連の基板洗浄工程の種々の実施方法のフローチャートを

示す。尚、上述した実施例は、シリコンウエハ表面に形成された自然酸化膜を除去する場合について説明してきたが、本発明はこれに限らず、親水化を呈するため、分解除去される際にコロイダルシリカ発生の原因となるヘキサフルオロケイ酸(H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>)と過剰の水とを生成してしまうシリコン熱酸化膜、シリコンCVD酸化膜、シリコンPSG酸化膜、シリコンBPSG酸化膜等の各種のシリコン酸化膜をフッ酸蒸気を用いて除去する場合にも適用され、さらに、これらが形成される基板としては、シリコンウエハに限らず、例えばガリウム砒素ウエハ等の各種の基板であってもよい。

【0020】

【発明の効果】この発明は以上説明したように構成されかつ作用するので、この発明に係る気相洗浄方法により基板の表面からシリコン酸化膜を除去するようにしたときは、シリコン酸化膜の分解除去に伴ってコロイダルシリカが生成したりすることが無くなり、洗浄後にリンス処理を施さない場合でも、コロイダルシリカに起因した多量のパーティクルの付着といったことが起こらないため、半導体デバイスや電子デバイスの品質向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

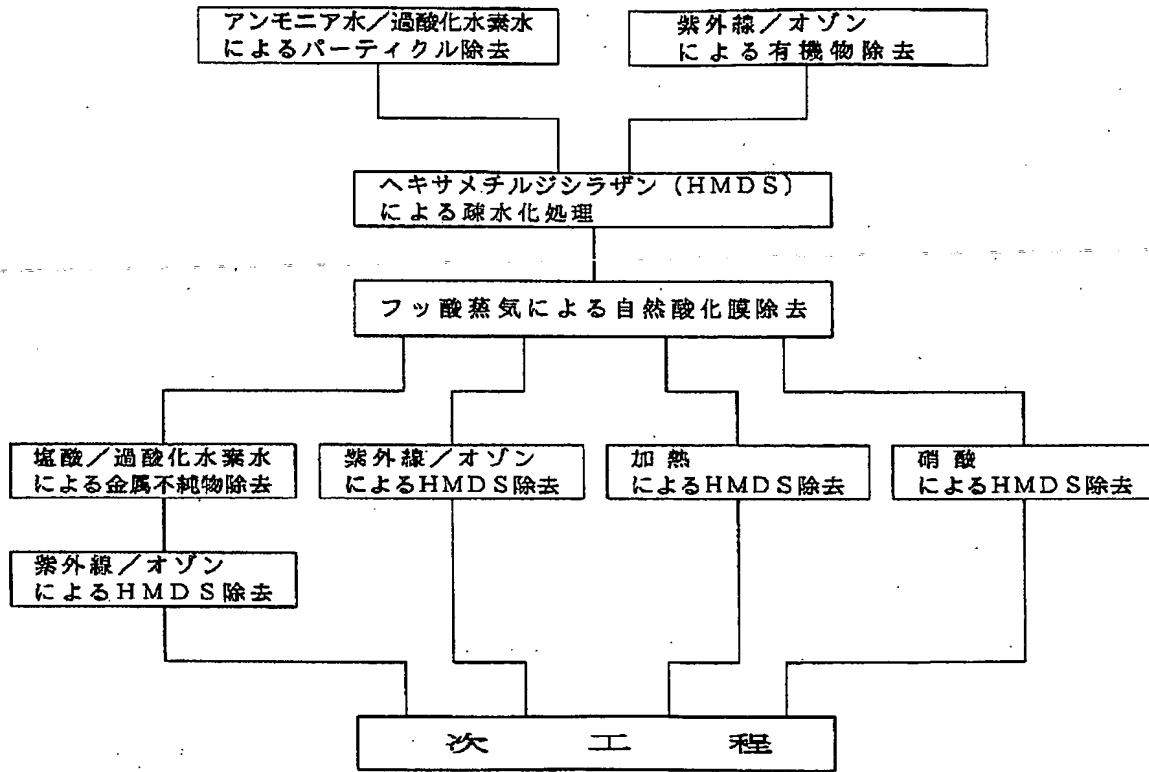
【図1】この発明に係る気相洗浄方法を用いた一連の基板洗浄工程のフローチャートである。

【図2】この発明に係る基板表面の気相洗浄方法を実施するのに使用される装置の構成の1例を示す概略図である。

【符号の説明】

- 10 前洗浄室
- 12 疎水化処理室
- 14 フッ酸蒸気洗浄室
- 16 後洗浄室
- 24 アンモニア水と過酸化水素水との混合液の供給管
- 26、36 低圧水銀灯
- 34 塩酸と過酸化水素水との混合液の供給管
- 40 ヘキサメチルジシラザンの蒸気供給部
- 44 回転支持テーブル
- 48 フッ酸蒸気供給部
- W シリコンウエハ

【図1】



【図2】

